

JP-A 6-165935

[Title of the Invention] Catalyst for catalytically hydrocracking of heavy hydrocarbons and process for catalytically hydrocracking heavy hydrocarbons with the catalyst

[Object] To provide a catalyst for entirely converting asphalten and pre-asphalten in feedstock into a light- and middle-weight oil and cokes, with the generation of gaseous hydrocarbon suppressed and at a high yield of the light- and middle-weight oil, and a process for catalytically hydrocracking heavy hydrocarbons with the catalyst.

[Claim 1] A catalyst for catalytically hydrocracking of heavy hydrocarbons, obtained by

dry distilling brown coal having the ash content of less than 3 wt.% under a carbon dioxide atmosphere at 400 to 800 °C;

activating the dry-distilled carbon under a carbon dioxide or vapor atmosphere at 600 to 900 °C;

carrying, on the obtained carbon carrier, at least one member of metals selected from the VIII group in the periodic table;

reducing with hydrogen;

and desulfurizing.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 1 6 5 9 3 5

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 6 月 14 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 21/18		M 8017-4G		
27/043		M 9342-4G		
C10B 57/00				
C10G 1/00		A 2115-4H		
1/06		D 2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 4 - 1 2 0 2 1 2

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 5 月 13 日

(71) 出願人 591080601

藤元 薫

東京都品川区南大井 6 丁目 18 番 1 - 10
31 号

(71) 出願人 000222174

東洋エンジニアリング株式会社

東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 藤元 薫

東京都品川区南大井 6 - 18 大森駅前住
宅 1 - 1031

(72) 発明者 鷺見 弘一

東京都江戸川区南葛西 2 - 15 - 5

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重質炭化水素類接触水素化分解用触媒及びその触媒を用いた重質炭化水素類の接触水素化分解法

(57) 【要約】

【目的】 本発明はガス状炭化水素の生成が少なく、軽・中質油収率が高く、原料中のアスファルテンやブレアスファルテンを全て軽・中質油とコークスに転化させる触媒の提供と、その触媒を用いた重質炭化水素類の接触水素化分解法を提供する。

【構成】 灰分が 3 重量%未満の褐炭を炭酸ガス雰囲気下に 400~800℃にて乾留して得られた乾留炭を、炭酸ガスもしくは水蒸気雰囲気下で 600~900℃にて活性化させて得られた炭素担体に周期律表 VIII 属より選ばれた 1 ないし 1 以上の金属を担持させた後、水素にて還元し、次いで硫化処理して得た重質炭化水素類接触水素化分解用触媒、並びに該触媒を用いる重質炭化水素類の接触水素化分解法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 灰分が 3 重量%未満の褐炭を炭酸ガス雰囲気下に 400~800℃にて乾留して得られた乾留炭を、炭酸ガスもしくは水蒸気雰囲気下で 600~900℃にて活性化させて得られた炭素担体に周期律表VIII属より選ばれた 1 ないし 1 以上の金属を担持させた後、水素にて還元し、次いで硫化処理して得た重質炭化水素類接触水素化分解用触媒。

【請求項 2】 請求項 1 の触媒を用いる重質炭化水素類の接触水素化分解法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 減圧残渣や超重質油、オイルサンドピチュメン等の重質炭化水素類もしくは石炭類と重質炭化水素の混合物から良好な性状を持つ分解生成油を得るための触媒及びその触媒を用いた重質炭化水素類の接触水素化分解プロセスに関する。

【0002】

【従来の技術】 石油精製業界では、減圧残渣や超重質油、オイルサンドピチュメン等の重質炭化水素類より良好な性状を持つ分解精製油を得るため、下記の方法が用いられている。

- (1) ビスプレーカー、コーカー等の熱分解プロセス
- (2) FCC に代表される接触熱分解プロセス
- (3) 接触水素化分解プロセス
- (4) 石炭と重質炭化水素類との混合物を処理するため共処理プロセス (コ・プロセッシング)
- (5) 鉄系触媒を用いる石炭液化技術

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記に述べた良好な性状を有する軽質油製造を目的とする重質油炭化水素類の接触水素化分解技術にはそれぞれ以下に述べる問題点がある。

(1) の熱分解法

炭化水素の熱分解には重縮合反応を伴うため、ガス、ピッチ、コークの生成が多く、軽質油の取得率が少ない。

(2) の接触分解法

触媒上にコークスが生成し、活性低下が大きく、触媒被毒も生じるので、その対策が必要であり、特に重金属を多く含有する原料油に制限がある。

(3) の水素化分解法

水素化分解に用いられる触媒は、不活性な担体に水素化能を有する金属を分散させ、金属の凝集防止のための対策として第 2、第 3 の金属を添加するのが通常であり、従って担体は金属を担持する場にすぎず、水素消費量が多く、軽質油収率も悪く、転化率も満足のいくものではなかった。

(4) の石炭と重質炭化水素類のコ・プロセッシング

触媒の活性低下が激しい問題点に加え、軽質油収率が低く、アスファルテンやブレアスファルテンが残渣中に残

存するため、残渣からの油分の回収に減圧蒸留、濾過、沈降分離等の分離工程が必要である。

(5) の石炭液化法

鉄系触媒を用いた場合、水素化深度を高めるとガス生成が多く、水素消費量が多くなる。残渣中にアスファルテンやブレアスファルテンが残るので、油分の回収には減圧蒸留法、溶剤脱灰法、加圧葉状濾過法等が採用されているが、油分の回収率が悪い。

【0004】

- 10 【課題を解決するための手段】 本発明は(3)の接触水素化分解プロセスに属するもので、本発明はガス状炭化水素の生成が少なく、軽・中質油収率が高く、原料中のアスファルテンやブレアスファルテンを全て軽・中質油とコークスに転化させる触媒の提供と、その触媒を用いた重質炭化水素類の接触水素化分解法を提供することにある。重質炭化水素類の処理に触媒を適用する場合の基本的な課題は、コーク前駆体であるアスファルテンやブレアスファルテンを如何にして水素化分解するかである。本発明の触媒は従来の水素化能のみを有する触媒でなく、炭素担体に脱水素能を持たせ、アスファルテンやブレアスファルテンのコーク前駆体から脱水素した水素が担体上を移動し、水素化能を有する金属上で炭化水素を水素化する逆スピルオーバー効果を活用する。すなわち脱水素と水素化能を持つ 2 元機能触媒の提供にある。即ち本発明は、灰分が 3 重量%未満の褐炭を炭酸ガス雰囲気下に 400~800℃にて乾留して得られた乾留炭を、炭酸ガスもしくは水蒸気雰囲気下で 600~900℃にて活性化させて得られた炭素担体に周期律表VIII属より選ばれた 1 ないし 1 以上の金属を担持させた後、水素にて還元し、次いで硫化処理して得た重質炭化水素類接触水素化分解用触媒、並びに該触媒を使用した重質炭化水素類の接触水素化分解法である。脱水素能を持つ炭素担体の製造と、水素化能を有する金属からなる 2 元機能触媒の最も重要な点は炭素担体の選定にある。目的に適した炭素担体の原料としては、元素分析値wt% (C; 60~80、O; 40~20) で、かつ芳香族群の平均数が 0.5 ~ 1.5 の範囲にある褐炭が使用される。褐炭に含まれる灰分は 3 重量%未満であることが必要で、少ないほど望ましく、1.5 重量%以下が特に好ましい。灰分の高い褐炭の場合、例えば一般に灰分を 10 数重量%を含有する Morwell 炭は本発明の原料としては使用し得ないが、脱灰して灰分量を 3 重量%未満とすれば使用することが可能である。特に好ましい褐炭の種類としては Yallourn 炭、脱灰した Morwell 炭等が挙げられる。

40

【0005】 本発明に用いられる触媒炭素担体の製法は以下の通りである。褐炭を CO₂ 気流中で 400~800℃にて加熱乾留して得られた乾留炭を、さらに CO₂ もしくはスチーム雰囲気下あるいは CO₂、スチームの共存下で 600~900℃にて活性化処理して炭素担体とする。活性化は、特に炭酸ガス中で 800~900℃で処理するのが

50

効果的である。次に、周期律表VIII属から選ばれた金属塩の好ましくは0.5～5規定水溶液に上記炭素担体を数時間浸漬し、含浸法にて金属を担持させる。炭素担体は活性化されているため、速やかにほとんど溶解している金属塩を吸着する。この場合の金属の担持量は0.1重量%から10重量%で十分である。

【0006】担持させた金属を乾燥後、N₂ 雰囲気下で300～500℃で加熱分解し、還元後硫化させて使用される。尚、原料褐炭中のイオウ分が多い場合、この硫化を必要としないこともある。周期律表VIII属金属としては鉄、コバルト、ニッケル等があげられるが、費用、取り扱いの容易さから特に鉄が好ましく、又、還元の容易さからその硝酸塩、酢酸塩等を用いるのが好ましい。還元はH₂、もしくはCO、H₂ 混合物が使用できる。好ましくはH₂、雰囲気下で400～500℃で数時間還元する。硫化はH₂Sを含むガス中で実施できる。このようにして得られた触媒は水素移行現象効果を有する2元機能触媒となり、下記特性を発揮する。この水素移行現象を伴う接触水素化分解は、熱分解及び水素化分解と触媒によるコーク前駆体から軽質分への水素移行を基本反応とするものである。水素機構現象は別名逆スピルオーバー現象とも呼ばれ、触媒現象を説明する理論であり、活性炭上に吸着されたアスファルテンもしくはブレアスファルテンの水素が脱離し、その水素が活性炭上を移行し、活性炭上の水素化能を有する金属上でその水素が原料炭化水素に受け渡されることにより、重質炭化水素の接触水素化分解反応が説明できる。このようにアスファルテンもしくはブレアスファルテンの水素が水素化反応に活用されるため、必要とする水素の量が少なくすむ利点がある。同時に、アスファルテンもしくはブレアスファルテンが脱水素されコークとなり、活性炭上に沈積するため生成物中にはアスファルテンもしくはブレアスファルテンが存在しないため、生成物の粘度が低くなり、その取り扱いを容易にする。

【0007】本触媒を用いての重質炭化水素類の接触水素化分解、改質は、細粒化した触媒と重質炭化水素類を混合し、管型反応器にて処理し、簡単なフラッシング(Flashing)の後留出分の蒸留分離、残渣を固液分離し、液分をFlashingの留出分と一緒に蒸留分離することができ、本発明では、反応の転化率を抑えることにより留出油を回収するとともに、触媒に沈着もしくは独立して分散したコークスを液相から分離することなく、少量の液相中に分散した状態で系外に抜き出すことも可能である。又、触媒を成形し、固定床式・移動床式反応器に充填し反応させることも、流動床式反応器に適用することも可能である。

【0008】さらに本触媒の応用例として以下があげられるが、これらに限定されるものではない。

1) 石炭と石油系重質油を混合し、本触媒を添加し、スラリー状とした後、水素加圧下で加熱して石炭を液化す

ると同時に石油系重質油を改質する。

2) 石炭と溶剤を混合し、本触媒を添加し、スラリー状とした後水素加圧下で加熱して石炭を液化する。

3) 石炭液化の残渣油に触媒を添加し、スラリー状とした後水素加圧下で加熱して軽質油に変換する。

【0009】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

以下の組成を有し、芳香族群の平均数1.0、炭素中の芳香族比が50%で揮発分40～50%である褐炭を、内径50mmの石英製ロータリーキルン中炭酸ガス流通下で室温から5℃/分で600℃まで昇温し、600℃で60分保持乾留し、乾留炭を得た。得られた乾留炭をCO₂ 雰囲気下で600℃から10℃/分で850℃まで昇温した後、60分保持し活性化させ、炭素担体を得た。炭素担体を1規定硝酸鉄水溶液に3時間浸漬し、Feを5重量%担持させた後、乾燥し、N₂ 雰囲気下で400℃にて1時間加熱後、H₂ 雰囲気下で450℃にて1時間還元した後、H₂ + H₂S (1:0.25) 混合ガスで450℃にて30分予備硫化した。反応条件等を表1に示す。

・原料褐炭の組成

重量% C:67.2、H:4.3、N:1.0、S:0.2、O:27.2、灰分:0.6

得られた触媒の性状は以下の通りであった。

比表面積 840m²/g

細孔容積 0.18cm³/g

MCH 転化率 70.7%

実施例2

反応時間を30分とした以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0010】実施例3

原料として脱灰Morwell炭を用いる以外は実施例2と同様にして触媒を調製した。

【0011】実施例4

実施例1において、Fe5重量%の代わりにNiを1重量%担持させるようにした以外は同様にして触媒を調製した。次いで、内容積150mlの誘導攪拌式オートクレーブを用いるガス流通式の装置を用いて、本発明の触媒によるアラビアンヘビー減圧残油の分解反応を行った。原料油であるアラビアンヘビー減圧油40g、実施例1にて得た触媒4gをオートクレーブに仕込んだ後、反応温度435℃、反応時間60分、水素圧力70kg/cm²で反応させた。得られたガス状炭化水素はガスクロで、留出油は蒸留ガスクロによって分析した。トルエン不溶分をコークとした。上記実施例の結果を表1に示す。

【0012】比較例1～3

原料として市販活性炭(比較例2)、Morwell炭(比較例3)を用いる以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。次いで上記実施例と同様にこれらの触媒をアラビア

ンヘビー減圧残油の分解反応を行った。結果を無触媒の場合（比較例 1）と併せて表 1 に示す。

【 0 0 1 3 】

【 表 1 】

各種炭素原料から調製した触媒によるアラビアンヘビー減圧残油分解反応結果

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
反応時間 (分)	60	60	60	60	30	30	60
転化率 (%)	80.6	90.7	64.5	100	100	100	95.0
水素消費量 (Nm ³ /kl-oil)	-19	114	136.5	32.4	12.6	20.0	76.6
脱硫率 (wt%)	16.4	29.7	26.8	26.7	15.6	20.5	26.8
ガスオレフィン濃度 (wt%)	19.8	4.4	7.9	8.8	5.7	6.2	7.9
生成物分布 (wt%)							
ガス	8.5	12.4	11.9	6.2	5.1	6.2	8.8
オイル	70.5	78.4	83.2	77.4	84.2	84.3	85.8
コーク	21.0	9.2	4.9	16.4	10.7	9.5	5.4
各留分の選択率 (wt%)							
ナフサ	8.0	22	11.6	41	19	35.9	13.6
灯油	9.6	14	9.4	20	16	21.9	12.3
軽油	19.4	23	18.6	22	28	35.2	24.1
重質軽油	35.5	29	24.9	17	37	7	44.2
残渣	27.5	12	35.5	0	0	0	5.8

【 0 0 1 4 】

【 発明の効果 】 本発明で調製される触媒は先に説明した通り、逆スピルオーバー効果を有する 2 元機能触媒となる為、重質炭化水素類を処理した場合生成物中にコーク前駆体であるアスファルテンやブレアスファルテンが全く残存しないため、従来油分の回収用として用いられている減圧蒸留、溶媒抽出、CDS 法が不要となる。ま

た、プレコートフィルター法を用いて油分を回収する場合は、従来は未反応アスファルテンやブレアスファルテンにより濾過速度が急速に低下したが、これらが含まれていないため簡単な濾過装置や遠心分離器で固液分離が可能となる。逆スピルオーバー現象が利用できるため、水素消費量は従来の接触水素化分解触媒に比較し 1/10 程度である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
47/12

識別記号 庁内整理番号
2115-4H

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 上原 勝也
千葉県千葉市貝塚町 1 3 2 7 - 1 7 2